

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-091084

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087
G03G 9/08
G03G 9/09
G03G 9/097
G03G 15/20

(21)Application number : 2001-209536

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 10.07.2001

(72)Inventor : IIDA HAGUMU
SUGAWARA NOBUYOSHI
ITAKURA TAKAYUKI
HOTTA YOJIRO
KAMITAKI TAKAAKI

(30)Priority

Priority number : 2000208026 Priority date : 10.07.2000 Priority country : JP

(54) TONER AND FULL-COLOR IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner excellent in blocking resistance, storage property under a high temperature environment, low temperature fixing property, high temperature offset resistance, gloss, transparency for an OHP and transfer property which can stably form high-definition and high-quality images.

SOLUTION: The toner containing at least a binder resin, coloring agent and wax has the following viscoelastic characteristics. The storage elastic modulus (G') at 80° C is within 1×10^6 to 1×10^{10} [dN/m²], and the storage elastic modulus at the temperature range from 120 to 180° C ($G'_{120-180}$) is within 5×10^3 to 1×10^6 [dN/m²]. The minimum value ($\tan \delta_{\min}$) of the ratio ($G''/G' = \tan \delta$) of the loss elastic modulus (G'') to storage elastic modulus (G') at 120 to 180° C and $\tan \delta$ at 180° C ($\tan \delta_{180}$) satisfy the relation of $1 \leq (\tan \delta_{180})/(\tan \delta_{\min})$. In the endothermic curve measured by differential scanning calorimetry(DSC), the toner has 50 to 110° C peak temperature of the maximum endothermic peak in 30 to 200° C temperature range.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

(11)特許出願公開番号
特開2002-91084
(P2002-91084A)

(43)公開日 平成14年3月27日(2002.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08 3 6 5 2 H 0 0 5
	9/08		15/20 1 0 4 2 H 0 3 3
	9/09		9/08 3 2 1
	9/097		3 3 1
	15/20		3 2 5
審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 27 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2001-209536(P2001-209536)	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成13年7月10日(2001.7.10)	(72)発明者	飯田 育 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2000-208026(P2000-208026)	(72)発明者	菅原 庸好 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(32)優先日	平成12年7月10日(2000.7.10)	(74)代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介 (外2名)
(33)優先権主張国	日本(JP)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 トナー及びフルカラー画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 耐ブロッキング性、高温環境下での保存性、低温定着性、耐高温オフセット性、光沢性、OHP透明性、転写性に優れ、高精細・高品位な画像を安定して得ることができるトナーを提供することにある。

【解決手段】 結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナーにおいて、該トナーの粘弾性特性において、温度80℃における貯蔵弾性率(G'_{80})が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率($G'_{120-180}$)が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')との比($G''/G' = \tan \delta$)の最小値($\tan \delta_{min}$)と温度180℃における $\tan \delta$ ($\tan \delta_{180}$)とが $1 \leq (\tan \delta_{180}) / (\tan \delta_{min})$ を満足しており、該トナーは、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30～200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が50～110℃の範囲にあることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナーにおいて、

該トナーの粘弾性特性において、温度80℃における貯蔵弾性率(G'_{80})が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率($G'_{120-180}$)が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')との比

($G''/G' = \tan \delta$)の最小値($\tan \delta_{min}$)と温度180℃における $\tan \delta$ ($\tan \delta_{180}$)とが $1 \leq (\tan \delta_{180}) / (\tan \delta_{min})$ を満足しており、該トナーは、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30～200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が50～110℃の範囲にあることを特徴とするトナー。

【請求項2】 該トナーは、温度80℃における貯蔵弾性率(G'_{80})が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率($G'_{120-180}$)が $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ [dN/m²]の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 該トナーの温度120～180℃における貯蔵弾性率の最小値(G'_{min})と最大値(G'_{max})との比(G'_{max}/G'_{min})が、20以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 該トナーは、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30～200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が55～100℃の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 該トナーの示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30～200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が60～90℃の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 該トナーは、有機金属化合物を含有していることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 該トナーは、芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物を含有していることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物が、該芳香族カルボン酸誘導体のアルミニウム化合物であることを特徴とする請求項7に記載のトナー。

【請求項9】 該結着樹脂が、ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂を少なくとも含有していることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 該結着樹脂は、ポリエステル樹脂とビ

ニル系共重合体との混合物を少なくとも含有していることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 該結着樹脂がハイブリッド樹脂と、ポリエステル樹脂とビニル系共重合体との混合物を少なくとも含有していることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】 該トナーは、示差熱分析(DSC)測定における発熱曲線において、温度30～200℃の範囲における最大発熱ピークのピーク温度が40～90℃の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 該トナーは、示差熱分析(DSC)測定における発熱曲線において、温度30～200℃の範囲における最大発熱ピークのピーク温度が45～85℃の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 該トナーのテトラヒドロフランの可溶樹脂成分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、分子量3500～15000の領域にメインピークが存在し、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が300以上であることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】 該トナーのテトラヒドロフランの可溶樹脂成分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、分子量3500～15000の領域にメインピークが存在し、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が500以上であることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】 該トナーの重量平均粒径が4～10 μ mであることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】 トナーの貯蔵弾性率(G'_{80})が $1 \times 10^6 \sim 9 \times 10^7$ [dN/m²]であることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】 トナーの貯蔵弾性率(G'_{80})が $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ [dN/m²]であることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項19】 トナーの温度120℃における貯蔵弾性率(G'_{120})が $1 \times 10^4 \sim 8 \times 10^5$ [dN/m²]であることを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載のトナー。

【請求項20】 トナーの温度120℃における貯蔵弾性率(G'_{120})が $2 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ [dN/m²]であることを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載のトナー。

【請求項21】 ワックスは、結着樹脂100質量部当たり0.1～20質量部含有されていることを特徴とする

請求項1乃至20のいずれかに記載のトナー。

【請求項22】 ワックスは、結着樹脂100質量部当たり0.5〜10質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至20のいずれかに記載のトナー。

【請求項23】 トナーは、カラートナーであることを特徴とする請求項1乃至22のいずれかに記載のトナー。

【請求項24】 トナーは、シアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーからなるグループから選択されるカラートナーであることを特徴とする請求項1乃至23のいずれかに記載のトナー。

【請求項25】 (i) 像担持体に第1の静電荷像を形成し、

シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第1のトナーで静電荷像を現像して第1のトナー画像を像担持体上に形成し、

第1のトナー画像を中間転写体を介して、または、介さずに転写材に転写し、

(ii) 像担持体に第2の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第2のトナーで静電荷像を現像して第2のトナー画像を像担持体上に形成し、

第2のトナー画像を中間転写体を介して、または、介さずに転写材に転写し、

(iii) 像担持体に第3の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第3のトナーで静電荷像を現像して第3のトナー画像を像担持体上に形成し、

第3のトナー画像を中間転写体を介して、または、介さずに転写材に転写し、

(iv) 像担持体に第4の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第4のトナーで静電荷像を現像して第4のトナー画像を像担持体上に形成し、

第4のトナー画像を中間転写体を介して、または、介さずに転写材に転写し、

(v) 転写材上のシアントナー画像、マゼンタトナー画像、イエロートナー画像及びブラックトナー画像を加熱加圧定着することにより、転写材にフルカラー画像を形成するフルカラー画像形成方法であり、

(a) シアントナーが、結着樹脂、シアン着色剤及びワックスを少なくとも含有するシアントナーであり、該シアントナーの粘弾性特性において、温度80℃における貯蔵弾性率(G')が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120〜180℃における貯蔵弾性率($G'_{120-180}$)が $5 \times 10^3 \sim 1 \times$

10^6 [dN/m²]の範囲にあり、温度120〜180℃における貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')との比($G''/G' = \tan \delta$)の最小値($\tan \delta_{min}$)と温度180℃における $\tan \delta$ ($\tan \delta_{180}$)とが $1 \leq (\tan \delta_{180}) / (\tan \delta_{min})$ を満足しており、

該シアントナーは、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30〜200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が50〜110℃の範囲にあり、

(b) マゼンタトナーが、結着樹脂、マゼンタ着色剤及びワックスを少なくとも含有するマゼンタトナーであり、

該マゼンタトナーの粘弾性特性において、温度80℃における貯蔵弾性率(G')が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120〜180℃における貯蔵弾性率($G'_{120-180}$)が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120〜180℃における貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')との比($G''/G' = \tan \delta$)の最小値($\tan \delta_{min}$)と温度180℃における $\tan \delta$ ($\tan \delta_{180}$)とが $1 \leq (\tan \delta_{180}) / (\tan \delta_{min})$ を満足しており、

該マゼンタトナーは、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30〜200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が50〜110℃の範囲にあり、

(c) イエロートナーが、結着樹脂、イエロー着色剤及びワックスを少なくとも含有するイエロートナーであり、

該イエロートナーの粘弾性特性において、温度80℃における貯蔵弾性率(G')が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120〜180℃における貯蔵弾性率($G'_{120-180}$)が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120〜180℃における貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')との比($G''/G' = \tan \delta$)の最小値($\tan \delta_{min}$)と温度180℃における $\tan \delta$ ($\tan \delta_{180}$)とが $1 \leq (\tan \delta_{180}) / (\tan \delta_{min})$ を満足しており、

該イエロートナーは、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30〜200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が50〜110℃の範囲にあり、

(d) ブラックトナーが、結着樹脂、ブラック着色剤及びワックスを少なくとも含有するブラックトナーであり、

該ブラックトナーの粘弾性特性において、温度80℃における貯蔵弾性率(G')が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120〜180℃に

10

20

30

40

50

における貯蔵弾性率 ($G'_{120-180}$) が $5 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$ [dN/m²] の範囲にあり、温度 $120 \sim 180^\circ\text{C}$ における貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') との比 ($G''/G' = \tan \delta$) の最小値 ($\tan \delta_{min}$) と温度 180°C における $\tan \delta$ ($\tan \delta_{180}$) とが $1 \leq (\tan \delta_{180}) / (\tan \delta_{min})$ を満足しており、

該ブラックトナーは、示差熱分析 (DSC) 測定における吸熱曲線において、温度 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が $50 \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲

にあることを特徴とするフルカラー画像形成方法。
【請求項26】 トナー画像は、定着面に定着部材から供給されるシリコンオイルの塗布量が $0 \sim 1 \times 10^{-7}$ g/cm² である条件下で転写材に加熱加圧定着されることを特徴とする請求項25に記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項27】 トナー画像は、定着面に定着部材からシリコンオイルが供給されないオイルレス定着の条件下で転写材に加熱加圧定着されることを特徴とする請求項25に記載のフルカラー画像形成方法。

【請求項28】 シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーが請求項2乃至24のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする請求項25乃至27のいずれかに記載のフルカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は静電荷像現像用またはトナージェット方式用のトナーに関し、特に高温オフセットを防止するためのオイルを使用しないか、又は、

オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着手段を用いても高精細性を発現し得るトナーに関する。

【0002】 さらに、本発明は、そのトナーを使用したフルカラー画像形成方法に関する。

【0003】

【従来の技術】 近年、提案されているフルカラー複写機においては、4つの感光体とベルト状転写体を用い、各感光体上にそれぞれ形成された静電荷像をシアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを用い現像後、感光体とベルト転写体間に転写材を搬送しながら各トナー画像を転写後、フルカラー画像を形成せしめる方法や、感光体に対向せしめた転写体表面に静電気力やグリッパーの如き機械的作用により転写材を巻き付け、現像-転写工程を4回実施することでフルカラー画像を得る方法が一般的に利用されている。

【0004】 これらフルカラー用複写機に使用されるトナーとしては、色再現性の向上やオーバーヘッドプロジェクター (OHP) 画像の透明性を損なうことなく加熱加圧定着工程で各トナーが十分混色することが必要である。一般の白黒複写機用黒トナーと較べフルカラー画像

用トナーは、シャープメルト性を有する低分子量結着樹脂が好ましい。しかしながら、通常、シャープメルト性結着樹脂を用いると加熱加圧定着工程でトナーが溶融した際、結着樹脂の自己凝集力が低いため耐高温オフセット性に問題を生じ易い。一般の白黒複写機用黒トナーでは、定着時の耐高温オフセット性を向上させるためポリエチレンワックスやポリプロピレンワックスに代表される比較的高結晶性のワックスが離型剤として用いられている。例えば特公昭52-3304号公報、特公昭52-3305号公報、特公昭57-52574号公報に提案されている。フルカラー画像用トナーにおいては、この離型剤自身の高結晶性やOHP用シートの材質との屈折率の違いのためOHPで透映した際、透明性が阻害され、投影像は彩度や明度が低くなる。

【0005】 このような問題を解決するため、特定の貯蔵弾性率を有するトナーについて提案されている。

【0006】 例えば、特開平11-84716号公報や特開平8-54750号公報では、 180°C または 170°C において特定の貯蔵弾性率を有するトナーが提案されている。しかし、低温定着と耐高温オフセットの両立、高温オフセット防止のためのオイルを使用しないか、又は、オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着手段での良好な定着性、十分な混色特性が必要とされるカラートナーとしては、トナーの粘度が低すぎるうえ、高温環境下での保存性について、さらに改良すべき点を有している。

【0007】 また、特開平11-7151号公報や特開平6-59504号公報では、 $70 \sim 120^\circ\text{C}$ において特定の貯蔵弾性率 G' 、 $130 \sim 180^\circ\text{C}$ において特定の貯蔵弾性率 G'' を有するトナーが提案されている。しかしながら、高温環境下での十分な保存性、大量の画像を出力する際に高品位な画像を安定して得るという点、各環境下においても安定した帯電性と現像性を得るという点について満足できるものではなかった。

【0008】 さらに、特開平5-249735号公報、特開平7-92737号公報、特開平7-234542号公報、特開平7-295298号公報、特開平8-234480号公報、特開平8-278662号公報、特開平10-171156号公報においても特定の貯蔵弾性率を有するトナーが提案されている。しかしながら、カラートナーとしての理想的な定着特性、保存性、OHP透明性を得るためには、さらに改良すべき点を有している。

【0009】 この問題を解決するため、核形成剤をワックスと併用することでワックスの結晶性を低下させる方法が、特開平4-149559号公報や特開平4-107467号公報に提案されている。更に結晶化度の低いワックスを用いる方法が特開平4-301853号公報や特開平5-61238号公報に提案されている。比較的透明性が良く融点の低いワックスとしてモンタン系ワ

10

20

30

40

50

ックスがあり、モンタン系ワックスの使用が、特開平1-185660号公報、特開平1-185661号公報、特開平1-185662号公報、特開平1-185663号公報、特開平1-238672号公報に提案されている。しかしながら、これらのワックスは、OHPでの透明性と加熱加圧定着時の低温定着性及び耐高温オフセット性の全てが十分満足されるものではない。

【0010】このため通常のカラートナーでは、離型剤を極力添加せずに加熱定着ローラーへシリコーンオイルやフッ素オイルの如きオイルを塗布せしめ耐高温オフセット性の向上とOHPでの透明性を図っている。しかしながら、このようにして得られた定着画像は、その表面に余分のオイルが付着している。オイルが感光体に付着して汚染したりオイルが定着ローラーを膨潤し、定着ローラーの寿命を短くする場合がある。定着画像上へのオイルスジを発生させないため、オイルを均一に且つ定量的に定着ローラー表面上に供給する必要性があり、定着装置が大型化する傾向にある。

【0011】そのため、高温オフセットを防止するためのオイルを使用しないか、又は、オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着手段において、オフセットの発生が抑制されているトナーであり、さらに、定着画像の透明性に優れているトナーが待望されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決したトナーを提供するものである。

【0013】本発明の目的は、OHPでの透明性が良好で且つ耐高温オフセット性に優れたトナーを提供することにある。

【0014】本発明の目的は、低温定着性に優れたトナーを提供することにある。

【0015】本発明の目的は、保存性、耐熱性、耐ブロッキング性に優れたトナーを提供することにある。

【0016】本発明の目的は、転写性に優れたトナーを提供することにある。

【0017】本発明の目的は、温度及び湿度の環境に左右されにくく、安定した帯電特性を有するトナーを提供することにある。

【0018】さらに、本発明の目的は、混色性に優れ、色再現性に優れ、オイルレス定着可能なフルカラー画像形成方法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも含有するトナーにおいて、該トナーの粘弾性特性において、温度80℃における貯蔵弾性率(G')が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{10}$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率($G'_{120-180}$)が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')と

の比($G''/G' = \tan \delta$)の最小値($\tan \delta_{min}$)と温度180℃における $\tan \delta$ ($\tan \delta_{180}$)とが $1 \leq (\tan \delta_{180}) / (\tan \delta_{min})$ を満足しており、該トナーは、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30～200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が50～110℃の範囲にあることを特徴とするトナーに関する。

【0020】さらに、本発明は、(i)像担持体に第1の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第1のトナーで静電荷像を現像して第1のトナー画像を像担持体上に形成し、第1のトナー画像を中間転写体を介して、または、介さずに転写材に転写し、(ii)像担持体に第2の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第2のトナーで静電荷像を現像して第2のトナー画像を像担持体上に形成し、第2のトナー画像を中間転写体を介して、または、介さずに転写材に転写し、(iii)像担持体に第3の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第3のトナーで静電荷像を現像して第3のトナー画像を像担持体上に形成し、第3のトナー画像を中間転写体を介して、または、介さずに転写材に転写し、(iv)像担持体に第4の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第4のトナーで静電荷像を現像して第4のトナー画像を像担持体上に形成し、第4のトナー画像を中間転写体を介して、または、介さずに転写材に転写し、(v)転写材上のシアントナー画像、マゼンタトナー画像、イエロートナー画像及びブラックトナー画像を加熱加圧定着することにより、転写材にフルカラー画像を形成するフルカラー画像形成方法であり、(a)シアントナーが、結着樹脂、シアン着色剤及びワックスを少なくとも含有するシアントナーであり、該シアントナーの粘弾性特性において、温度80℃における貯蔵弾性率(G')が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{10}$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率($G'_{120-180}$)が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²]の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')との比($G''/G' = \tan \delta$)の最小値($\tan \delta_{min}$)と温度180℃における $\tan \delta$ ($\tan \delta_{180}$)とが $1 \leq (\tan \delta_{180}) / (\tan \delta_{min})$ を満足しており、該シアントナーは、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30～200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が50～110℃の範囲にあり、(b)マゼンタトナーが、結着樹脂、マゼンタ着色剤及びワックスを少なくとも含有するマゼンタトナーであり、該マゼンタトナーの粘弾性特

性において、温度80℃における貯蔵弾性率 (G'_{80}) が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ [dN/m²] の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率 ($G'_{120-180}$) が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²] の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') との比 ($G''/G' = \tan \delta$) の最小値 ($\tan \delta_{min}$) と温度180℃における $\tan \delta$ ($\tan \delta_{180}$) とが $1 \leq (\tan \delta_{180}) / (\tan \delta_{min})$ を満足しており、該マゼンタトナーは、示差熱分析 (DSC) 測定における吸熱曲線において、温度30～200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が50～110℃の範囲にあり、(c) イエロートナーが、結着樹脂、イエロー着色剤及びワックスを少なくとも含有するイエロートナーであり、該イエロートナーの粘弾性特性において、温度80℃における貯蔵弾性率 (G'_{80}) が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ [dN/m²] の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率 ($G'_{120-180}$) が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²] の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') との比 ($G''/G' = \tan \delta$) の最小値 ($\tan \delta_{min}$) と温度180℃における $\tan \delta$ ($\tan \delta_{180}$) とが $1 \leq (\tan \delta_{180}) / (\tan \delta_{min})$ を満足しており、該イエロートナーは、示差熱分析 (DSC) 測定における吸熱曲線において、温度30～200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が50～110℃の範囲にあり、(d) ブラックトナーが、結着樹脂、ブラック着色剤及びワックスを少なくとも含有するブラックトナーであり、該ブラックトナーの粘弾性特性において、温度80℃における貯蔵弾性率 (G'_{80}) が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ [dN/m²] の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率 ($G'_{120-180}$) が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²] の範囲にあり、温度120～180℃における貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') との比 ($G''/G' = \tan \delta$) の最小値 ($\tan \delta_{min}$) と温度180℃における $\tan \delta$ ($\tan \delta_{180}$) とが $1 \leq (\tan \delta_{180}) / (\tan \delta_{min})$ を満足しており、該ブラックトナーは、示差熱分析 (DSC) 測定における吸熱曲線において、温度30～200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が50～110℃の範囲にあることを特徴とするフルカラー画像形成方法に関する。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明について詳細に説明する。

【0022】本発明者らは鋭意検討の結果、高温オフセットを防止するためのオイルを使用しないか、又は、オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着手段においても、低温定着性と耐高温オフセット性を両立させるため、さらには、高温環境下における長期保存性を達成するために、結着樹脂、着色剤及びワックスを少なくとも

含有するカラートナーにおいて上記物性を有することが有効であることを見出した。

【0023】本発明のトナーの粘弾性特性において、温度80℃における貯蔵弾性率 (G'_{80}) は、トナーの高温環境下における保存性、耐熱性、耐ブロッキング性を良好にするために、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ [dN/m²] であり、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8$ [dN/m²] である。貯蔵弾性率 (G'_{80}) が 1×10^6 [dN/m²] よりも小さい場合には、高温環境下における保存性、耐熱性、耐ブロッキング性が低下し、トナー粒子同士が合一しやすく、大きなトナーの凝集体を形成するため好ましくない。近年、複写機、プリンターの出力スピードの高速化や本体の小型化が進んでいるため、マシン機内の温度が高くなる傾向にあり、高精細・高画質の画像を安定して得るためには、トナーが高温環境下における十分な保存性、耐熱性、耐ブロッキング性を有することは重要である。また、貯蔵弾性率 (G'_{80}) が 1×10^{10} [dN/m²] より大きい場合には、保存性、耐熱性、耐ブロッキング性は十分であるものの、低い温度での十分な定着性及び混色性が得られないため好ましくない。

【0024】また、温度120～180℃における貯蔵弾性率 ($G'_{120-180}$) は、十分な低温定着性と耐高温オフセット性と両立させるために、 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [dN/m²] であり、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ [dN/m²] である。貯蔵弾性率

($G'_{120-180}$) が 5×10^3 [dN/m²] よりも小さい場合には、良好な耐高温オフセット性を得ることができないため好ましくない。また、貯蔵弾性率 ($G'_{120-180}$) が 1×10^6 [dN/m²] より大きい場合には、トナーの良好な低温定着性及び混色性を得ることができないため好ましくない。

【0025】さらに、十分な耐高温オフセット性、良好な保存性、耐ブロッキング性を得るために、温度120～180℃における貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') との比 ($G''/G' = \tan \delta$) の最小値 ($\tan \delta_{min}$) と温度180℃における $\tan \delta$ ($\tan \delta_{180}$) とが $1 \leq (\tan \delta_{180}) / (\tan \delta_{min})$ を満足している。($\tan \delta_{180}) / (\tan \delta_{min})$ が1より小さい場合には、耐高温オフセット性が低下する。また、高温環境下で長期間放置した場合に、トナー粒子同士の合一が発生し、保存性、耐ブロッキング性が低下する。

【0026】さらに、本発明のトナーは、低温定着性と耐ブロッキング性の両立の点から、示差熱分析 (DSC) 測定における吸熱曲線において、温度30～200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が50～110℃の範囲にあること、より好ましくは60～90℃の範囲にあること、また、示差熱分析 (DSC) 測定における発熱曲線において、温度30～200℃の範囲

における最大発熱ピークのピーク温度が40～90℃の範囲にあること、より好ましくは45～85℃の範囲にあることがより好ましい。上記吸熱曲線の最大ピークが110℃超、発熱曲線の最大ピークが90℃超である場合はトナーの低温定着性が低下する。また、吸熱曲線の最大ピークが50℃未満、発熱曲線の最大ピークが40℃未満である場合はトナーの耐ブロッキング性が低下する。

【0027】さらに本発明トナーの吸熱曲線の最大ピークと発熱曲線の最大ピークとの差が10℃以下であることが定着性の点でより好ましい。

【0028】また、本発明のトナーは、粘弾性特性において、温度120～180℃における貯蔵弾性率($G'_{120-180}$)における最小値(G'_{min})と最大値(G'_{max})との比(G'_{max}/G'_{min})が、20以下であることが好ましい。 (G'_{max}/G'_{min}) が20より大きい場合には、定着温度によって定着画像の光沢が異なるため、大量の画像を出力する際に、高品位な画像を安定して得にくくなる。

【0029】より好ましくは、トナーの貯蔵弾性率(G'_{90})が $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^7$ [dN/m²]、さらに好ましくは $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^7$ [dN/m²]であると、低温定着性、耐ブロッキング性及びOHPの定着画像の透光性の点でより良い。

【0030】さらに、好ましくはトナーの温度120℃における貯蔵弾性率(G'_{120})が $1 \times 10^4 \sim 8 \times 10^7$ [dN/m²]、より好ましくは $2 \times 10^4 \sim 7 \times 10^7$ [dN/m²]であると、混色性及び多数枚耐久性の向上という点でより好ましい。

【0031】さらに、本発明のトナーに含有される結着樹脂としては、(a)ポリエステル樹脂、(b)ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットとを有しているハイブリッド樹脂成分、又は(c)それらの混合物が好ましい。トナーのテトラヒドロフラン(THF)の可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される分子量分布が、メインピークを分子量3,500乃至15,000の領域に有しており、好ましくは、分子量4,000乃至13,000の領域に有しており、 M_w/M_n が300以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましい。メインピークが分子量3,500未満の領域にある場合には、トナーの耐ホットオフセット性が低下する。一方、メインピークが分子量15,000超の領域にある場合には、トナーの低温定着性が低下し、OHPの透過性が低下するため好ましくない。また、 M_w/M_n が300未満である場合には耐高温オフセット性が低下する。

【0032】結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いる場合は、アルコールとカルボン酸、もしくはカルボン酸

無水物、カルボン酸エステル等が原料モノマーとして使用できる。具体的には、2価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2,0)-ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの如きビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールAが挙げられる。

【0033】3価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

【0034】酸性分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6～12のアルキル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

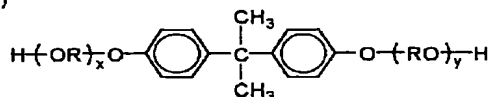
【0035】それらの中でも、特に、下記式(1)で代表されるビスフェノール誘導体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等)を酸成分として、これらを縮重合したポリエステル樹脂が、トナーとして、良好な帯電特性を有するので好ましい。

【0036】

【化1】

13
式(1)

14



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)

【0037】本発明のトナーに含有される結着樹脂において、「ハイブリッド樹脂成分」とは、ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットが化学的に結合された樹脂を意味する。具体的には、ポリエステルユニットと（メタ）アクリル酸エステルの如きカルボン酸エステル基を有するモノマーを重合したビニル系重合体ユニットとがエステル交換反応によって形成されるものであり、好ましくはポリエステルユニットを幹重合体、ビニル系重合体又は共重合体を枝重合体としたグラフト共重合体（あるいはブロック共重合体）を形成するものである。

【0038】ビニル系樹脂を生成するためのビニル系モノマーとしては、スチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソブレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-

ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。

【0039】さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如きα、β-不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如きα、β-不飽和酸無水物、該α、β-不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0040】さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0041】本発明のトナーにおいて、結着樹脂のビニル系重合体ユニットは、ビニル基を2個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよい。この場合に用いられる架橋剤は、芳香族ジビニル化合物として、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレンジグリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートにメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート

化合物類としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレート、メタアクリレートに代えたものが挙げられ、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のアクリレート、メタクリレートに代えたものが挙げられる。

【0042】多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレート、メタクリレートに代えたもの、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0043】本発明ではビニル系共重合体成分及び/又はポリエステル樹脂を構成する成分中に、両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系共重合体と反応し得るものとしては、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。ビニル系共重合体成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0044】ビニル系樹脂とポリエステル樹脂の反応生成物を得る方法としては、先に挙げたビニル系樹脂及びポリエステル樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方もしくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

【0045】本発明のビニル系共重合体を製造する場合に用いられる重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2-メチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサノカルボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルア

セトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドの如きケトンパーオキサイド類、2, 2-ビス(1-ブチルパーオキシ)ブタン、1-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、ジ-1-ブチルパーオキサイド、1-ブチルクロミルパーオキサイド、ジクロミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(1-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ペンゾイルパーオキサイド、m-トリオイルパーオキサイド、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、1-ブチルパーオキシアセテート、1-ブチルパーオキシイソブチレート、1-ブチルパーオキシネオデカノエイト、1-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、1-ブチルパーオキシラウレート、1-ブチルパーオキシベンゾエイト、1-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-1-ブチルパーオキシイソフタレート、1-ブチルパーオキシアリルカーボネート、1-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、ジ-1-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-1-ブチルパーオキシアゼレートがあげられる。

【0046】本発明のトナーに用いられるハイブリッド樹脂を調製できる製造方法としては、例えば、以下の(1)~(6)に示す製造方法を挙げることができる。

【0047】(1)ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂及びハイブリッド樹脂をそれぞれ製造後にブレンドする方法である。ブレンドは有機溶剤(例えば、キシレン)に溶解・膨潤した後に有機溶剤を留去して製造される。ハイブリッド樹脂は、ビニル系重合体とポリエステル樹脂を別々に製造後、少量の有機溶剤に溶解・膨潤させ、エステル化触媒及びアルコールを添加し、加熱することによりエステル交換反応を行なって合成される。

【0048】(2)ビニル系重合体ユニット製造後に、これの存在下にポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂を製造する方法である。ハイブリッド樹脂はビニル系重合体ユニット(必要に応じてビニル系モノマーも添加できる)とポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸)及び/またはポリエステルとの反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0049】(3)ポリエステルユニット製造後に、これの存在下にビニル系重合体ユニット及びハイブリッド

樹脂を製造する方法である。ハイブリッド樹脂はポリエステルユニット（必要に応じてポリエステルモノマーも添加できる）とビニル系モノマー及び／またはビニル系重合体ユニットとの反応により製造される。

【0050】（４）ビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニット製造後に、これらの重合体ユニット存在下にビニル系モノマー及び／またはポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）を添加することによりハイブリッド樹脂が製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0051】（５）ハイブリッド樹脂を製造後、ビニル系モノマー及び／またはポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）を添加して付加重合及び／又は縮重合反応を行うことによりビニル系重合体ユニット及び／又はポリエステルが製造される。この場合、ハイブリッド樹脂は上記（２）乃至（４）の製造方法により製造されるものを使用することもでき、必要に応じて公知の製造方法により製造されたものを使用することもできる。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0052】（６）ビニル系モノマー及びポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸等）を混合して付加重合及び縮重合反応を連続して行うことによりビニル系重合体ユニット、ポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂が製造される。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0053】上記（１）乃至（５）の製造方法において、ビニル系重合体ユニット及び／またはポリエステルユニットは複数の異なる分子量、架橋度を有する重合体ユニットを使用することができる。

【0054】なお、本発明のトナーに含有される結着樹脂は、（ａ）ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂、もしくは（ｂ）ハイブリッド樹脂とポリエステル樹脂との混合物、（ｃ）ハイブリッド樹脂とビニル系共重合体との混合物、（ｄ）ポリエステル樹脂、（ｅ）ポリエステル樹脂とビニル系共重合体との混合物のいずれかを使用することができる。十分な耐高温オフセット性、耐熱性、耐ブロッキング性がえられるという点で、ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットを有しているハイブリッド樹脂またはポリエステル樹脂とビニル系共重合体との混合物を用いることが好ましい。

【0055】本発明のトナーに含有される結着樹脂のガラス転移温度は40～90℃が好ましく、より好ましくは45～85℃である。樹脂の酸価は1～40mg KOH/gであることが好ましい。

【0056】本発明のトナーは、一種または二種以上のワックスを含有している。

【0057】本発明に用いられるワックスの一例としては、次のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワック

ス、パラフィンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス、また酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、またはそれらのブロック共重合体；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸の如き飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸類；ステアリアルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如き飽和アルコール類；ソルビトールの如き多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N、N' ジオレイルアジピン酸アミド、N、N' ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N、N' ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加によって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

【0058】本発明において特に好ましく用いられるワックスとしては、脂肪族炭化水素系ワックスが挙げられる。例えば、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーグ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素ワックスがよい。さらにプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により炭化水素ワックスの分別を行なったものが、より好ましく用いられる。母体としての炭化水素は、金属酸化物系触媒（多くは2種以上の多元系）を使用した一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの〔例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）によって合成された炭化水素化合物〕；ワックス状炭化水素が多く得られるアーグ法（同定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素；エチレンの如きアルキレンを

チーグラー触媒により重合した炭化水素が、分岐が少なく、飽和の長い直鎖状炭化水素であるので好ましい。特にアルキレンの重合によらない方法により合成されたワックスがその分子量分布からも好ましいものである。

【0059】ワックスの分子量分布では、メインピークが分子量400～2400の領域にあることが好ましく、430～2000の領域にあることがより好ましい。このような分子量分布をもたせることによりトナーに好ましい熱特性を付与することができる。

【0060】また、トナーの定着時により有効に機能させるために、上記ワックスの融点(DSC曲線における吸熱メインピーク温度)は、60～100℃にあることが好ましく、65～90℃にあることがより好ましい。

【0061】ワックスは結着樹脂100質量部あたり0.1～20質量部、好ましくは0.5～10質量部使用するのが良い。

【0062】ワックスは通常、樹脂を溶剤に溶解し樹脂溶液温度を上げ、攪拌しながら添加混合する方法や、混練時に混合する方法で結着樹脂に含有される。

【0063】本発明のトナーの重量平均粒径は、4～10μmであることが好ましく、5～9μmであることがより好ましい。また、本発明のトナーは、個数平均粒径が3.5～9.5μmであり、カラートナーの個数分布における粒径4μm以下の粒子が5～50個数%であり、カラートナーの体積分布における粒径12.70μm以上の粒子が5体積%以下であることが好ましい。

【0064】トナーの重量平均粒径が10μmより大きい場合は、高画質化に寄与し得る微粒子が少ないことを意味し、感光ドラム上の微細な静電荷像上には忠実に付着しずらく、ハイライト部の再現性が低下し、さらに解像性も低下する。また、必要以上にトナーが静電荷像に乗りすぎが起こり、トナー消費量の増大を招きやすい傾向にもある。

【0065】逆にトナーの重量平均粒径が4μmより小さい時には、トナーの単位質量あたりの帯電量が高くなり、画像濃度の低下、特に低温低湿下での画像濃度が低下しやすい。この場合、特にグラフィック画像の如き画像面積比率の高い用途には不向きである。

【0066】さらに4μmより小さい時には、キャリアの如き帯電付与部材との接触帯電がスムーズに行われにくく、十分に帯電し得ないトナーが増大し、非画像部への飛び散りによるカブリが目立つ様になる。これに対処すべくキャリアの比表面積を大きくするためにキャリアの小径化が考えられるが、重量平均径が4μm未満のトナーでは、トナー自己凝集も起こり易く、キャリアとの均一混合が短時間では達成されにくく、トナーの連続補給耐久においては、カブリが生じてしまう傾向にある。

【0067】また本発明のトナーは、4μm以下の粒径のトナー粒子を全粒子数の5～50個数%、好ましくは

5～25個数%であることが好ましい。4μm以下の粒径のトナー粒子が5個数%未満であると、高画質のために必須な成分である微小のトナー粒子が少ないことを意味し、特に、コピー又はプリントアウトを続けることによってトナーが連続的に使われるに従い、有効なトナー粒子成分が減少して、本発明で示すトナーの粒度分布のバランスが低下し、画質がしだいに低下する傾向を示す。

【0068】また、4μm以下の粒径のトナー粒子が50個数%を超えると、トナー粒子相互の凝集状態が生じ易く、本来の粒径以上のトナー塊として、挙動すること多くなり、その結果、荒れた画像が形成されやすく、解像性を低下させたり、又は静電荷像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中抜け気味の画像となり易い。さらに、粒径12.70μm以上の粒子が7体積%以下であることが画質向上の上で好ましい。

【0069】本発明のトナーの着色剤としては、公知の染料または/及び顔料が使用される。

【0070】マゼンタトナー用着色顔料としてはC.

I. ビグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209; C. I. ビグメントバイオレット19; C. I. バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35が挙げられる。

【0071】顔料単独使用でもかまわないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

【0072】マゼンタトナー用染料としては、C. I. ソルベントレッド1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121; C. I. ディスバースレッド9; C. I. ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27; C. I. ディスバーバイオレット1の如き油溶染料、C. I. ベーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40; C. I. ベーシックバイオレット1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28の如き塩基性染料が挙げられる。

【0073】シアントナー用着色顔料としては、C.

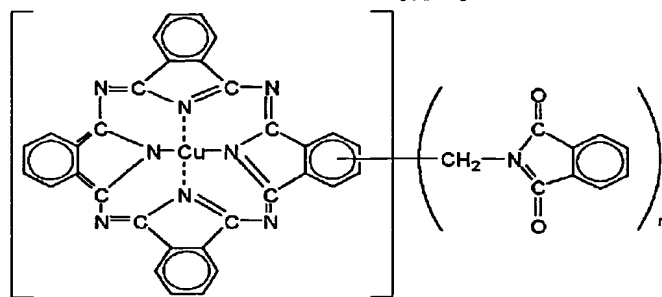
I. ビグメントブルー2, 3, 15, 16, 17; C. I. バットブルー6; C. I. アシッドブルー45または下記式で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料が挙げられる。

21

22

【0074】

* * 【化2】



【式中、nは1～5の整数を示す。】

【0075】イエロー用着色顔料としてはC. I. ビグメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 74, 83, 97, 155, 180; C. I. バットイエロー1, 3, 20が挙げられる。

【0076】また、C. I. ダイレクトグリーン8、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6、ソルベントイエロー162の如き染料も使用

【0077】本発明に用いられる黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、上記に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用でき※

※る。

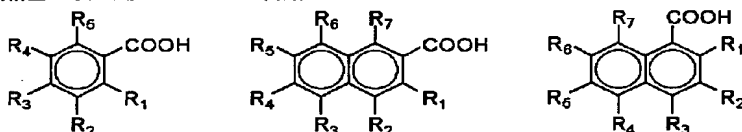
【0078】着色剤の使用量は、結着樹脂100質量部に対して好ましくは0.1～15質量部、より好ましくは0.5～12質量部、最も好ましくは2～10質量部が良い。

【0079】本発明に使用する有機金属化合物としては、芳香族カルボン酸と2価以上の金属との有機金属化合物が好ましい。

【0080】芳香族カルボン酸としては、下記3種の化合物が挙げられる。

【0081】

【化3】



【式中、R₁乃至R₇は同一又は異なる基を示し、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、-OH、-NH₂、-NH(CH₃)、-N(CH₃)₂、-OCH₃、-O(C₂H₅)、-COOH又は-CONH₂を示す。】

【0082】好ましいR₁としては、ヒドロキシル基、アミノ基及びメトキシ基が挙げられる。中でもヒドロキシル基が好ましい。芳香族カルボン酸としては、特にジ-tert-ブチルサルチル酸の如きジアルキルサルチル酸が好ましい。

【0083】有機金属化合物を形成する金属としては、2価以上の金属原子が好ましい。2価の金属としてMg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Pb²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺が挙げられる。2価の金属としては、Zn²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Sr²⁺が好ましい。3価以上の金属としてはAl³⁺、Cr³⁺、Fe³⁺、Ni³⁺があげられる。これらの金属の中で好ましいのはAl³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺、Zn²⁺であり、特に好ましいのはAl³⁺である。

【0084】本発明においては、有機金属化合物として、ジ-tert-ブチルサルチル酸のアルミニウム化

合物やジ-tert-ブチルサルチル酸の亜鉛化合物が好ましい。特に、ジ-tert-ブチルサルチル酸のアルミニウム化合物が好ましい。

【0085】芳香族カルボン酸の金属化合物は、例えば、芳香族カルボン酸を水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、2価以上の金属原子を溶融している水溶液を水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、加熱攪拌し、次に水溶液のpHを調整し、室温まで冷却した後、ろ過水洗することにより芳香族カルボン酸の金属化合物を合成し得る。ただし、上記の合成方法だけに限定されるものではない。

【0086】有機金属化合物は、結着樹脂100質量部当り0.1～10質量部（より好ましくは、0.5～9質量部）使用するのがトナーの粘弾性特性及び摩擦帯電特性を調整する点で好ましい。

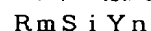
【0087】本発明のトナーは、その帯電性をさらに安定化させる為に必要に応じて上記の有機金属化合物以外の化合物を荷電制御剤として用いることができる。荷電制御剤としては、ニグロシン、イミダゾール系化合物である。荷電制御剤は、結着樹脂100質量部当り0.1～10質量部、好ましくは0.1～7質量部使用するの

が好ましい。

【0088】さらに、トナー粒子には、流動性向上剤が外添されていることが画質向上、高温環境下での保存性の点で好ましい。流動性向上剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムの如き無機微粉体が好ましい。該無機微粉体は、シランカップリング剤、シリコンオイル又はそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

【0089】疎水化剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤の如きカップリング剤が挙げられる。

【0090】具体的に例えばシランカップリング剤としては、一般式



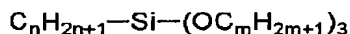
〔式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、フェニル基、メタクリル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基又はこれらの誘導体を示し、nは1～3の整数を示す。〕で表されるものが好ましい。例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシランを挙げることができる。

【0091】その処理量は、無機微粉体100質量部に対して、好ましくは1～60質量部、より好ましくは3

【0092】本発明において特に好適なのは、一般式

【0093】

【化4】



〔式中、nは4～12の整数を示し、mは1～3の整数を示す。〕で示されるアルキルアルコキシシランカップリング剤である。該アルキルアルコキシシランカップリング剤において、nが4より小さいと、処理は容易となるが疎水化度が低く、好ましくない。nが12より大きいと、疎水性が十分になるが、酸化チタン微粒子同士の合一が多くなり、流動性付与能が低下しやすい。mは3より大きいと、該アルキルアルコキシシランカップリング剤の反応性が低下して疎水化を良好に行いにくくなる。より好ましくはアルキルアルコキシシランカップリング剤はnが4～8であり、mが1～2であるのが良い。

【0094】アルキルアルコキシシランカップリング剤の処理量も、無機微粉体100質量部に対して、好ましくは1～60質量部、より好ましくは3～50質量部が良い。

【0095】疎水化処理は1種類の疎水化剤単独で行っても良いし、2種類以上の疎水化剤を使用しても良い。例えば1種類のカップリング剤単独で疎水化処理を行っても良いし、2種類のカップリング剤で同時に、またはカップリング剤での疎水化処理を行った後、別のカップリング剤で更に疎水化処理を行っても良い。

【0096】流動性向上剤は、トナー粒子100質量部に対して0.01～5質量部添加することが好ましく、0.05～3質量部添加することがより好ましい。

【0097】本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合に、併用されるキャリアとしては、表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属及びそれらの合金または酸化物及びフェライトが使用できる。

【0098】特に、マンガン、マグネシウム及び鉄成分を主成分として形成されるMn-Mg'-Feの3元素の磁性フェライト粒子がキャリア粒子として好ましい。さらに、Mn-Mg-Feの3元素の磁性フェライト粒子は、ケイ素元素を0.001乃至1質量%（より好ましくは、0.005～0.5質量%）有していることが磁性フェライト粒子の被覆樹脂としてシリコン樹脂を使用する場合に特に好ましい。

【0099】磁性キャリア粒子は、樹脂で被覆されていることが好ましく、樹脂としてはシリコン樹脂が好ましい。特に、含窒素シリコン樹脂または、含窒素シランカップリング剤とシリコン樹脂とが反応することにより生成した変性シリコン樹脂が、本発明のトナーへのマイナスの摩擦電荷の付与性、環境安定性、キャリアの表面の汚染に対する抑制の点で好ましい。

【0100】磁性キャリアは、平均粒径が15乃至60μm（より好ましくは、25乃至50μm）がトナーの重量平均粒径との関係で好ましい。

【0101】磁性キャリアの平均粒径及び粒度分布は、レーザー回折式粒度分布測定装置HELLOS（日本電子製）に乾式分散ユニットRODOS（日本電子製）を組合わせて用い、レンズ焦点距離200mm、分散圧3.0bar、測定時間1～2秒の測定条件で粒径0.5μm～350.0μmの範囲を下記表1に示す通り31チャンネルに分割して測定し、体積分布の50%粒径（メジアン径）を平均粒径として求めると共に、体積基準の頻度分布から各粒径範囲の粒子の体積%を求める。

【0102】

【表1】

粒径範囲 (μm)	粒径範囲 (μm)	粒径範囲 (μm)	粒径範囲 (μm)
0.5 以上 1.8 未満	6.2 以上 7.4 未満	25.0 以上 30.0 未満	102.0 以上 122.0 未満
1.8 以上 2.2 未満	7.4 以上 8.6 未満	30.0 以上 36.0 未満	122.0 以上 146.0 未満
2.2 以上 2.6 未満	8.6 以上 10.0 未満	36.6 以上 42.0 未満	146.0 以上 174.0 未満
2.6 以上 3.0 未満	10.0 以上 12.0 未満	42.0 以上 50.0 未満	174.0 以上 206.0 未満
3.0 以上 3.6 未満	12.0 以上 15.0 未満	50.0 以上 60.0 未満	206.0 以上 246.0 未満
3.6 以上 4.4 未満	15.0 以上 18.0 未満	60.0 以上 72.0 未満	246.0 以上 294.0 未満
4.4 以上 5.2 未満	18.0 以上 21.0 未満	72.0 以上 86.0 未満	294.0 以上 350.0 未満
5.2 以上 6.2 未満	21.0 以上 25.0 未満	86.0 以上 102.0 未満	

【0103】粒度分布の測定に用いるレーザー回折式粒度分布測定装置HELOSは、フランホーファ回折原理を用いて測定を行う装置である。この測定原理を簡単に説明すれば、レーザー光源から測定粒子にレーザービームを照射すると、回折像がレーザー光源の反対側のレンズの焦点面にでき、その回折像を検出器によって検出して演算処理することにより、測定粒子の粒度分布を算出するものである。

【0104】磁性粒子を上記の平均粒径及び特定の粒度分布を有するように調製する方法としては、例えば、篩を用いることによる分級によって行うことが可能である。特に、精度良く分級を行うために、適当な目開きの篩を用いて複数回くり返してふるうことが好ましい。また、メッシュの開口の形状をメッキによって制御したものを使うことも有効な手段である。

【0105】カラートナーと混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～15質量%、好ましくは4～13質量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2質量%未満では画像濃度が低くなりやすく、15質量%を超える場合はカブリや機内飛散が増加しやすい。

【0106】次に、本発明のトナーを適用し、電子写真法によりフルカラー画像を形成する方法を図1を参照しながら説明する。

【0107】図1は、電子写真法によりフルカラーの画像を形成するための画像形成装置の一例を示す概略構成図である。図1の画像形成装置は、フルカラー複写機又はフルカラープリンタとして使用される。フルカラー複写機の場合は、図1に示すように、上部にデジタルカラー画像リーダ部、下部にデジタルカラー画像プリンタ部を有する。

【0108】画像リーダ部において、原稿30を原稿台ガラス31上に載せ、露光ランプ32により露光走査することにより、原稿30からの反射光像をレンズ33によりフルカラーセンサ34に集光し、カラー色分解画像信号を得る。カラー色分解画像信号は、増幅回路(図示せず)を経てビデオ処理ユニット(図示せず)にて処理を施され、デジタル画像プリンタ部に送出される。

【0109】画像プリンタ部において、像担持体である

感光ドラム1は、たとえば有機光導電体を有する感光層を有し、矢印方向に回転自在に担持されている。感光ドラム1の回りには、前露光ランプ11、コロナ帯電器2、レーザ露光光学系3、電位センサ12、色の異なる4個の現像器4Y、4C、4M、4B、ドラム上光量検知手段13、転写装置5およびクリーニング器6が配置されている。

【0110】レーザ露光光学系において、リーダ部からの画像信号は、レーザ出力部(図示せず)にてイメージスキャン露光の光信号に変換され、変換されたレーザ光がポリゴンミラー3aで反射され、レンズ3bおよびミラー3cを介して、感光ドラム1の面上に投影される。

【0111】プリンタ部は、画像形成時、感光ドラム1を矢印方向に回転させ、前露光ランプ11で除電した後に感光ドラム1を帯電器2により一様にマイナス帯電させて、各分解色ごとに光像Eを照射し、感光ドラム1上に静電荷像を形成する。

【0112】次に、所定の現像剤を動作させて感光ドラム1上の静電荷像を現像し、感光ドラム1上にトナーによるトナー画像を形成する。現像器4Y、4C、4M、4Bは、それぞれの偏心カム24Y、24C、24M、24Bの動作により、各分解色に応じて択一的に感光ドラム1に接近して、現像を行う。

【0113】転写装置は、転写ドラム5a、転写帯電器5b、記録材としての転写材を静電吸着するための吸着帯電器5cおよびこれと対向する吸着ローラ5g、そして内側帯電器5d、外側帯電器5e、分離帯電器5hを有している。転写ドラム5aは、回転駆動可能に軸支され、その周面の開口域に転写材を担持する転写材担持体である転写シート5fが、円筒上に一体的に調節されている。転写シート5fにはポリカーボネートフィルムの如き樹脂フィルムが使用される。

【0114】転写材はカセット7a、7bまたは7cから転写シート搬送系を通して転写ドラム5aに搬送され、転写ドラム5a上に担持される。転写ドラム5a上に担持された転写材は、転写ドラム5aの回転にともない感光ドラム1と対向した転写位置に繰り返し搬送され、転写位置を通過する過程で転写帯電器5bの作用により、転写材上に感光ドラム1上のトナー画像が転写さ

20

30

40

50

れる。

【0115】トナー画像は、感光体から直接転写材へ転写されても良く、また、感光体上のトナー画像を中間転写体へ転写し、中間転写体からトナー画像を転写材へ転写しても良い。

【0116】上記の画像形成工程を、イエロー（Ｙ）、マゼンタ（Ｍ）、シアン（Ｃ）およびブラック（Ｂ）について繰り返し、転写ドラム５上の転写材上に４色のトナー画像を重ねたカラー画像が得られる。

【0117】このようにして４色のトナー画像が転写された転写材は、分離爪８ａ、分離押上げコロ８ｂおよび分離帯電器５ｈの作用により、転写ドラム５から分離して加熱加圧定着器９に送られ、そこで加熱加圧定着することによりトナーの混色、発色および転写材への固定が行われて、フルカラーの定着画像とされたのちトレイ１０に排紙され、フルカラー画像の形成が終了する。

【0118】図１を参照しながら、１つの感光体に４色の現像器が設置されている画像形成方法を説明したが、４色の現像器が４つの感光体それぞれに設置され、４つの感光体上に形成されたトナー画像が順次中間体を介して、又は、介さずに転写材上へ転写されるタンデム方式の画像形成方法であっても良い。

【0119】このとき、加熱加圧定着器９での定着動作速度は、本体のプロセススピード（例えば１６０mm/sec）より遅い（例えば９０mm/sec）で行われる。これは、トナーが二層から四層積層された未定着画像を溶融混色させる場合、十分な加熱量をトナーに与えなければならぬため、現像速度より遅い速度で定着を行うことによりトナーに対する加熱量を多くしている。

【0120】図２において、定着手段である定着ローラー３９は、例えば厚さ５mmのアルミ製の芯金４１上に厚さ２mmのＲＴＶ（室温加硫型、ＪＩＳ－Ａ硬度２０）シリコンゴム層４２、この外側に厚さ５０μmのポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）層４３を有している。

【0121】一方、加圧手段である加圧ローラー４０は、例えば厚さ５mmのアルミの芯金４４の上に厚さ２mmのＲＴＶシリコンゴム層４５（ゴム硬度ＪＩＳ－Ａ硬度４０）、この外側に厚さ１５０μm厚のＰＴＦＥ層を有している。

【0122】図２において、定着ローラー、加圧ローラー共にその外径は、６０mmφであるが、加圧ローラーの方が硬度が高いため、白紙による排紙テストでは、両ローラーの中心線を結ぶ線に対しての垂線より、排紙方向は、加圧ローラー側になる。この排紙方向を加圧ローラー側にすることが、画像面積の大きいコピー画像を定着する場合の定着支持体の定着ローラー巻きつき防止に極めて重要である。排紙方向を加圧ローラー側にする手段としては、前記した硬度差をつける方法、或いは、加

圧ローラーの径を定着ローラーよりも小さくする方法、加圧ローラー側の設定温度を定着ローラーよりも高くし、定着紙背面、つまり加圧ローラー側の紙面の水分をより多く蒸発させることにより、ごく少量の紙のちぢみを利用する方法が挙げられる。

【0123】また、上記定着ローラー３９には発熱手段であるハロゲンヒータ４６が配設され、加圧ローラー４０には同じくハロゲンヒータ４７が芯金内に配設されて両面からの加熱を行っている。定着ローラー３９及び加圧ローラー４０に当接されたサーミスタ４８ａ及び４８ｂにより定着ローラー３９及び加圧ローラーの温度が検知され、この検知温度に基づき制御装置４９ａ及び４９ｂによりハロゲンヒータ４６及び４７がそれぞれ制御され、定着ローラー３９の温度及び加圧ローラー４０の温度が共に一定の温度（例えば、１６０℃±１０℃に保つように制御される。定着ローラー３９と加圧ローラー４０は加圧機構（図示せず）によって総圧３９０Ｎ（４０kgf）で加圧されている。

【0124】図２においてＣオイル含浸紙ウェブによる定着ローラークリーニング装置であり、Ｃ１は加圧ローラーに付着したオイル及び汚れを除去するためのクリーニングブレードである。紙ウェブ含浸用オイルは、５０～３０００cStのシリコンオイル（ジメチルシリコンオイル、ジフェニルシリコンオイルの如きシリコンオイル）を用いることが、オイル塗布量を少量で一定に供給することが容易であり、かつ、定着画像の品位（特に均一光沢性、オイル痕）の高いものとなる。また、オイルを塗布しない場合は、Ｃのクリーニング装置を取り外すか、オイルを含浸していない紙、または布ウェブを用いるか、クリーニングブレード、もしくはクリーニングパッド、クリーニングローラーを用いるのが良い。

【0125】クリーニング装置Ｃは、ノーマックス（商品名）より成る不織布ウェブ４６を押圧ローラー４５にて定着ローラー２９に押し当ててクリーニングしている。該ウェブ４６は巻き取り装置（図示せず）により適宜巻き取られ、定着ローラ２９との当接部にトナーが堆積しないようにされている。

【0126】本発明のトナーは、低温定着性及び耐高温オフセット性に優れているので離型剤の塗布量を少なくすることが可能であり、また、クリーニング装置の汚れ量も少ない。

【0127】本発明のトナーのトナー像は、定着ローラーの表面温度１５０℃±３０℃の温度条件で加熱加圧定着するのが良く、該記録材への該トナー画像の定着時に、該定着部材から該記録材のトナー画像の定着面に供給されるシリコンオイルの記録材単位面積当たりの塗布量が０～１×１０⁻⁷g/cm²であるのが良い。

【0128】塗布量が１×１０⁻⁷g/cm²を超える場合は、該記録材のギラツキが大きく、特に文字画像の視

認性を阻害する。

【0129】上記の画像形成プロセスによって、本発明のトナーを有するカラートナー画像が記録材シートに定着されることによって記録シートにフルカラー画像が得られる。

【0130】本発明のトナーの物性値の測定方法は次の通りである。

【0131】(1) トナーの粘弾性の測定方法

トナーを直径25mm、厚さ約2～3mmの円板状の試料に加圧成形する。次に直径25mmの平行プレートにセットし、50～200℃の温度範囲内で徐々に昇温させ、測定を行う。昇温速度は2℃/minとし、角周波数(ω)は6.28rad/secに固定し、測定歪率の初期値を0.01%に設定し、自動測定モードで測定をおこなう。横軸に温度、縦軸に貯蔵弾性率

(G')を取り、各温度における値を読み取る。測定にあたっては、RDA-II(レオメトリックス社製)を用いる。

【0132】(2) 示差熱分析測定

示差走査熱量計(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0133】測定試料は2～10mg、好ましくは5mgを精密に秤量する。これをアルミバンに入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲30～200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。この昇温過程、降温過程で、温度30～200℃の範囲におけるDSC曲線のメインピークの吸熱、発熱ピークが得られる。

【0134】(3) GPC測定による分子量分布

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

【0135】40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05～0.6質量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を約50～200 μ l注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数(リテンションタイム)との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製或いはPressure Chemical Co.製の分子量が 6×10^3 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。

【0136】カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子

量領域を的確に測定するために、市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807の組み合わせや、Waters社製の μ -styragel 1500、10³、10⁴、10⁵の組み合わせを挙げることができる。

【0137】(4) トナー粒度分布の測定

本発明において、トナーの平均粒径及び粒度分布はコーンカウンターTA-II型(コーンター社製)を用いて行うが、コーンターマルチサイザー(コーンター社製)を用いることも可能である。電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON R-II(コーンターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパーチャーとして100 μ mアパーチャーを用いて、2.00 μ m以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径(D4)(各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする)を求めた。

【0138】チャンネルとしては、2.00～2.52 μ m；2.52～3.17 μ m；3.17～4.00 μ m；4.00～5.04 μ m；5.04～6.35 μ m；6.35～8.00 μ m；8.00～10.08 μ m；10.08～12.70 μ m；12.70～16.00 μ m；16.00～20.20 μ m；20.20～25.40 μ m；25.40～32.00 μ m；32.00～40.30 μ mの13チャンネルを用いる。

【0139】(5) 酸価の測定方法

試料2～10gを200～300mlの三角フラスコに秤量し、メタノール：トルエン=30：70の混合溶媒約50ml加えて樹脂を溶解する。溶解性が悪いようであれば少量のアセトンを加えても良い。0.1%のブロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用い、あらかじめ標定されたN/10水酸化カリウム～アルコール溶液で滴定し、アルコールカリウム液の消費量から次の計算式で酸価を求める。

【0140】

酸価=KOH(ml数) $\times f \times 56.1$ /試料質量
(ただしfはN/10 KOHのファクター)

【0141】トナー中に磁性粉が含有する場合には、磁性体を酸で溶出させた残分を試料として測定する。

【0142】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではな

い。

【0143】ハイブリッド樹脂製造例1

ビニル系共重合体として、スチレン1.9mol、2-エチルヘキシルアクリレート0.21mol、フマル酸0.15mol、 α -メチルスチレンの2量体0.03mol、ジクミルパーオキサイド0.05molを滴下ロートに入れた。また、ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン7.0mol、ポリオキシエチレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3.0mol、コハク酸3.0mol、無水トリメリット酸2.0mol、フマル酸5.0mol及び酸化ジブチル錫0.2gをガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、145℃の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートよりビニル系樹脂の単量体、架橋剤及び重合開始剤を4時間かけて滴下した。次いで200℃に昇温を行い、4時間反応せしめてハイブリッド樹脂(1)を得た。GPCによる分子

【0144】ハイブリッド樹脂製造例2

スチレン3.8mol、 α -メチルスチレンの2量体0.07mol、ジクミルパーオキサイド0.1molを使用すること以外は、ハイブリッド樹脂製造例1と同様に反応させ、ハイブリッド樹脂(2)を得た。GPCによる分子

【0145】ハイブリッド樹脂製造例3

フマル酸5.0molに代えてマレイン酸4.0molとイタコン酸3.5molを使用すること、ジクミルパーオキサイド0.05molに代えてイソブチルパーオキサイド0.1molを使用すること以外は、ハイブリッド樹脂製造例1と同様に反応させ、ハイブリッド樹脂(3)を得た。GPCによる分子

【0146】ハイブリッド樹脂製造例4

テレフタル酸3.0mol、無水トリメリット酸2.0mol、の替わりに無水トリメリット酸5.2molに*

*してハイブリッド樹脂製造例1と同様に反応させ、ハイブリッド樹脂(4)を得た。GPCによる分子

【0147】ポリエステル樹脂製造例1

ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3.6mol、ポリオキシエチレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1.6mol、テレフタル酸1.7mol、無水トリメリット酸1.1mol、フマル酸2.4mol及び酸化ジブチル錫0.1gをガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。窒素雰囲気下で、215℃で5時間反応させ、ポリエステル樹脂(1)を得た。GPCによる分子

【0148】ポリエステル樹脂製造例2

ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1.6mol、ポリオキシエチレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3.3mol、テレフタル酸1.6mol、無水トリメリット酸0.3mol、フマル酸3.2molのモノマー構成で上記と同様に反応させ、ポリエステル樹脂(2)を得た。GPCによる分子

【0149】ビニル系樹脂の製造例1

トルエン溶媒1000mlとビニル系共重合体として、スチレン2.4mol、n-ブチルアクリレート0.26mol、モノブチルマレート0.09mol、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.11molを、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した3リットルの4つ口フラスコに入れ、マントルヒーター中で、窒素雰囲気にて120℃の温度で攪拌しつつトルエンを還流させながら反応させ、ビニル系樹脂(1)を得た。GPCによる分子

【0150】本発明に用いたワックスを表4に示す。

【0151】

【表2】

	分子量測定結果(GPC)				酸価 (mgKOH/g)
	Mw ($\times 10^3$)	Mn ($\times 10^3$)	Mp ($\times 10^3$)	Mw/Mn	
ポリエステル樹脂(1)	25.7	3.2	6.4	8.03	15.1
ポリエステル樹脂(2)	4.3	2.2	3.1	1.95	28.1
ハイブリッド樹脂(1)	83.0	3.1	15.4	26.77	33.0
ハイブリッド樹脂(2)	72.1	3.2	15.1	22.53	34.5
ハイブリッド樹脂(3)	108.1	4.2	30.3	25.74	36.2
ハイブリッド樹脂(4)	294.9	4.5	89.4	65.53	39.6
ビニル系樹脂(1)	19.0	2.7	9.1	7.04	0

【0152】

50 【表3】

ワックスの種類	DSC 曲線における 吸熱メインピーク温度	ワックスの種類	GPC における メインピーク分子量
ワックス(A)	74.3℃	精製ノルマルヘラフィンワックス	510
ワックス(B)	72.7℃	エステルワックスワックス	640
ワックス(C)	45.0℃	ヘラフィンワックス	300
ワックス(D)	95.7℃	ポリエチレンワックス	650
ワックス(E)	108.9℃	アルコール変性 PE	930

【0153】実施例1

10 以下の方法でシアントナー1を調製した。

ハイブリッド樹脂(1)

100質量部

ワックス(A)

4質量部

C. I. ピグメントブルー15:3

5質量部

ジ-tert-ブチルサルチル酸アルミニウム錯体

6質量部

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行った後、二軸式押出機で160～170℃の温度で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約1～2mm程度に粗粉碎した。熔融混練中に混練物の粘度が徐々に上昇した。次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに、得られた微粉碎物を多分割分級装置で分級して、重量平均粒径7.6μmのシアン系樹脂粒子を得た。

【0154】 $i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$:25質量部で処理した疎水性酸化アルミニウム微粉体(BET比表面積170m²/g)を上記シアン系樹脂粒子100質量部に対して、1.1質量部を外添してシアントナー(1)とした。さらにシアントナー(1)と、シリコン樹脂で表面被覆した磁性フェライトキャリア粒子(平均粒径50μm)とを、トナー濃度が6質量%になるように混合し、二成分系シアン現像剤(1)とした。トナー構成を表4に、トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0155】このシアン現像剤(1)で、カラー複写機CLC-800(キヤノン製)の定着ユニットを取り外した改造機を用い、単色モードで常温常湿環境下(23℃, 60%RH)、常温低湿環境下(23℃, 5%RH)、高温高湿環境下(30℃, 80%RH)で画像面積比率20%のオリジナル原稿を用いて、単位面積当たりのトナー載り量は0.7mg/cm²に設定し、1万枚の未定着画像出力による耐刷試験を行った。

【0156】なお、出力した未定着画像は、図2に示した定着装置からローラークリーニング装置Cを取り外した定着装置を用いて定着スピード90mm/sec及び100mm/secで定着画像を作成した。また、常温常湿環境下(23℃, 60%RH)で定着試験を行った。さらに定着可能領域の評価については、図2に示した定着装置からローラークリーニング装置Cを取り外した定着装置を手動で定着温度が設定できるように改造した。

【0157】OHP透明性の測定は、定着速度を30mm/secにし、定着温度を高温オフセット開始温度よ

りも10℃低い温度で定着し、島津自記分光光度計UV2200(島津製作所社製)を使用し、OHPフィルム単独の透過率を100%とし、マゼンタトナーの場合:650nm
シアントナーの場合:500nm
イエロートナーの場合:600nm
での最大吸収波長における透過率を測定する。

A:85%以上

B:75～84%

C:65～74%

D:65%未満

【0158】転写性は、カラー複写機CLC-800(キヤノン製)の定着ユニットのオイル塗布機構を取り外した改造機を用いて常温低湿環境下(23℃, 5%RH)で10,000枚の耐久試験を行い、耐久前後のベタ画像を現像、転写し、感光体上の転写前のトナー量(単位面積あたり)と、転写材上のトナー量(単位面積あたり)をそれぞれ測定し、下式により求めた。

【0159】転写率(%)=(転写材上のトナー量)/(感光体上の転写前のトナー量)×100

【0160】耐熱試験(耐ブロッキング性試験)

トナーの耐ブロッキング性に関しては、500mlのポリエチレンカップに100gのトナーを入れ50℃のオープン内にて2週間放置することにより評価した。該評価としては目視による凝集性のレベルを判定した。

【0161】トナー凝集性評価基準を以下に示す。

A:凝集体が全く見られなく流動性が非常に良い

B:凝集体が全く見られない

C:若干の凝集体は見られるがすぐにほぐれる

D:現像剤攪拌装置で凝集体がほぐれる(普通)

E:現像剤攪拌装置では凝集体が十分にほぐれない(やや悪い)

【0162】実施例1で得られた画像は転写性に優れるとともに、光沢性、OHT透明性ともに良く、優れた定着性と耐ブロッキング性を示した。環境安定性も良好であった。結果を表7と8に示す。

【0163】実施例2

ハイブリッド樹脂(1)に替えてハイブリッド樹脂(2)を使用したこと、疎水性酸化アルミニウム微粉体(BET比表面積 $170\text{ m}^2/\text{g}$)に替えて疎水性アナターゼ型酸化チタン微粉体(BET比表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$)を使用した以外は実施例1と同様にしてシアントナー(2)及びシアン現像剤(2)を得た。トナー構成を表4に、トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0164】さらに、実施例1と同様にしてトナーを評価した。実施例2で得られた画像は転写性に優れるとともに、光沢性、OHT透過性ともに良く、優れた定着性、耐ブロッキング性、環境安定性を示した。結果を表7と8に示す。

【0165】実施例3

ハイブリッド樹脂(1)100質量部に替えて、50質量部のポリエステル樹脂(1)と50質量部のハイブリッド樹脂(1)との混合物を使用したこと、ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム錯体を8質量部使用したこと以外は実施例1と同様にしてシアントナー(3)及びシアン現像剤(3)を得た。トナー構成を表4に、トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0166】さらに、実施例1と同様にしてトナーを評価した。実施例3で得られた画像は転写性に優れるとともに、光沢性、OHT透過性ともに良く、優れた定着性、耐ブロッキング性、環境安定性を示した。結果を表7と8に示す。

【0167】実施例4

ハイブリッド樹脂(1)に替えてハイブリッド樹脂(3)を使用したこと、ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム錯体を8質量部使用したこと、酸化アルミニウム微粉体(BET比表面積 $170\text{ m}^2/\text{g}$)に替えて疎水性シリカ微粉体(BET比表面積 $210\text{ m}^2/\text{g}$)を使用した以外は実施例1と同様にしてシアントナー(4)及びシアン現像剤(4)を得た。トナー構成を表4に、トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0168】さらに、実施例1と同様にしてトナーを評価した。実施例4で得られた画像は低湿環境下での転写性が若干低く、やや光沢性に欠け、OHT透過性やや低めではあるものの、優れた定着性と耐ブロッキング性を示した。結果を表7と8に示す。

【0169】実施例5

ワックス(A)に替えてワックス(B)を使用した以外は実施例1と同様にしてシアントナー(5)及びシアン現像剤(5)を得た。トナーの構成を表4に、トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0170】さらに、実施例1と同様にしてトナーを評価した。実施例5で得られた画像は転写性に優れるとともに、光沢性、OHT透過性ともに良く、優れた定着性、耐ブロッキング性、環境安定性を示した。結果を表7と8に示す。

【0171】実施例6

ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム錯体を2質量部使用したこと以外は実施例1と同様にしてシアントナー(6)及びシアン現像剤(6)を得た。トナー構成を表4に、トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0172】さらに、実施例1と同様にしてトナーを評価した。実施例6で得られた画像は転写性に優れるとともに、光沢性、OHT透過性ともに良く、優れた定着性と環境安定性を示した。耐ブロッキング性はやや悪化するもの実用上問題となるレベルではなかった。結果を表7と8に示す。

【0173】実施例7

ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム錯体を3質量部使用したこと、ワックス(A)に替えてワックス(D)を使用したこと以外は実施例1と同様にしてシアントナー(7)及びシアン現像剤(7)を得た。トナー構成を表4に、トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0174】さらに、実施例1と同様にしてトナーを評価した。シアントナー7はワックスの高結晶性が影響してややOHPの透過性が低下し、また高融点であるためにワックスが定着時に定着画像表面に出にくくなり、低温定着性をやや低下させたものの、比較的良好な結果を得た。実施例7で得られた画像の転写性は良好であり、耐ブロッキング性と環境安定性も良好であった。結果を表7と8に示す。

【0175】実施例8

ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム錯体を3質量部使用したこと、ワックス(A)に替えてワックス(E)を使用した以外は実施例1と同様にしてシアントナー(8)及びシアン現像剤(8)を得た。トナー構成を表4に、トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0176】さらに、実施例1と同様にしてトナーを評価した。シアントナー(8)はワックスの高結晶性が影響して若干OHPの透過性が低下した。また高融点であるためにワックスが定着時に定着画像表面に出にくくなり、低温定着性を低下させたが、全般的には比較的良好な結果を得た。実施例8で得られた画像の転写性は良好であり、耐ブロッキング性、環境安定性も良好であった。結果を表7と8に示す。

【0177】実施例9

C、I、ピグメントブルー15:3に替えてC、I、ピグメントレッド202を6質量部使用したこと以外は実施例1と同様にしてマゼンタトナー(1)及びマゼンタ現像剤(1)を得た。トナー構成を表4に、トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0178】実施例1と同様にして、マゼンタ現像剤(1)とカラー複写機CLC-800(キヤノン製)の定着ユニットのオイル塗布機構を取り外した改造機を用い、単色モードで常温常湿環境下(23℃, 60%)でオリジナル原稿を用いて、定着試験を行った。光沢性、

ＯＨＴ透過性ともに良く、高精細なカラー画像を得ることができた。結果を表7と8に示す。

【0179】実施例10

C、I、ピグメントブルー15：3に替えてC、I、ピグメントイエロー17を4質量部使用したこと以外は実施例1と同様にしてイエロートナー（1）及びイエロー現像剤（1）を得た。トナー構成を表4に、トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0180】実施例1と同様にして、イエロー現像剤

（1）とカラー複写機CLC-800（キヤノン製）の定着ユニットのオイル塗布機構を取り外した改造機を用い、単色モードで常温常湿環境下（23℃，60％）でオリジナル原稿を用いて、定着試験を行った。光沢性、ＯＨＴ透過性ともに良く、高精細なカラー画像を得ることができた。結果を表7と8に示す。

【0181】実施例11

C、I、ピグメントブルー15：3に替えてカーボンブラックを3質量部使用したこと以外は実施例1と同様にしてブラックトナー1及びブラック現像剤1を得た。トナー構成を表4に、トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0182】実施例1と同様にして、ブラック現像剤

（1）とカラー複写機CLC-800（キヤノン製）の定着ユニットのオイル塗布機構を取り外した改造機を用い、単色モードで常温常湿環境下（23℃，60％）でオリジナル原稿を用いて、定着試験を行った。光沢性、ＯＨＴ透過性ともに良く、高精細なカラー画像を得ることができた。結果を表7と8に示す。

【0183】実施例12

分級条件を調整して、重量平均粒径4.1μmのシアン系樹脂粒子を得たこと、疎水性酸化アルミニウム微粉体（BET比表面積170m²/g）を上記シアン系樹脂粒子100質量部に対して1.8質量部使用したこと以外は実施例1と同様にしてシアントナー（9）及びシアン現像剤（9）を得た。トナー構成を表4に、トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0184】さらに、実施例1と同様にしてトナーを評価した。実施例12で得られた画像は耐久後にやや転写性が劣るものの、光沢性とＯＨＴ透過性は良く、優れた定着性、耐ブロッキング性、環境安定性を示した。結果を表7と8に示す。

【0185】実施例13

分級条件を調整して、重量平均粒径9.9μmのシアン系樹脂粒子を得たこと、疎水性酸化アルミニウム微粉体（BET比表面積170m²/g）を上記シアン系樹脂粒子100質量部に対して0.8質量部使用したこと以外は実施例1と同様にしてシアントナー（10）及びシアン現像剤（10）を得た。トナー構成を表4に、トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0186】さらに、実施例1と同様にしてトナーを評

価した。実施例13で得られた画像はトナー粒径が大きいため、若干細線再現性が劣るものの、光沢性、ＯＨＴ透過性は良く、優れた定着性、耐ブロッキング性、環境安定性を示した。結果を表7と8に示す。

【0187】実施例14

ジ-tert-ブチルサルチル酸亜鉛錯体を6質量部使用したこと以外は実施例1と同様にしてシアントナー（11）及びシアン現像剤（11）を得た。トナー構成を表4に、トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0188】さらに、実施例1と同様にしてトナーを評価した。実施例14で得られた画像は、耐久後にやや画像濃度や転写率が低下したり、耐ブロッキング性がやや悪化するものの、比較的良好な結果を示した。結果を表7と8に示す。

【0189】実施例15

実施例1のシアン現像剤（1）、実施例9のマゼンタ現像剤（1）、実施例10のイエロー現像剤（1）及び実施例11のブラック現像剤（1）の4色の現像剤をもちい、キヤノン製CLC800の改造機（定着機構をオイルレス構成に改造）にて、フルカラーモードの画出し耐久テストを行った。

【0190】1万枚の耐久を行ったが、オフセットも発生せず、混色性に優れた、色再現領域の広いコピー画像が得られた。

【0191】得られたフルカラー画像は光沢性が良く、ＯＨＴシートを作成しても透光性が良く、普通紙及びＯHPシートの両者において非オフセット定着温度領域が広がった。

【0192】比較例1

ハイブリッド樹脂（1）に替えてハイブリッド樹脂（4）を使用したこと、ジ-tert-ブチルサルチル酸アルミニウム錯体を7.5質量部使用したこと以外は実施例1と同様にして比較シアントナー（A）及び比較シアン現像剤（A）を得た。トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0193】さらに実施例1と同様にして比較シアン現像剤（A）を用いて評価した。

【0194】比較シアントナー（A）は樹脂のMpが大きいため、非常に硬いトナーとなり、光沢性とＯＨＴの透過性が悪く、またワックスが定着時にトナー表面に出にくくなり、低温定着性を悪化させた。また、有機金属化合物の含有量が多いため、低湿環境下で帯電量が著しく上がり、十分な画像濃度を得ることができなかった。結果を表7と8に示す。

【0195】比較例2

ハイブリッド樹脂（1）に替えてポリエステル樹脂（2）を使用したこと、ジ-tert-ブチルサルチル酸アルミニウム錯体を4質量部使用したこと以外は実施例1と同様にして比較シアントナー（B）及び比較シアン現像剤（B）を得た。トナーの測定結果を表5と6に

示す。

【0196】さらに実施例1と同様にして比較シアン現像剤(B)を用いて評価した。

【0197】比較シアントナー(B)は樹脂のMpが小さいため、非常に軟らかいトナーとなり、耐ブロッキング性が悪くなり、耐高温オフセット性を悪化させた。結果を表7と8に示す。

【0198】比較例3

ハイブリッド樹脂(1)に替えてビニル系樹脂(1)を使用したこと、ジ-tert-ブチルサルチル酸アルミニウム錯体を7.5質量部使用したこと以外は実施例1と同様にして比較シアントナー(C)及び比較シアン現像剤(C)を得た。トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0199】さらに実施例1と同様にして比較シアン現像剤(C)を用いて評価した。

【0200】比較シアントナー(C)は光沢性とOHTの透過性が悪く、また、耐ブロッキング性がやや悪くなった。結果を表7と8に示す。

【0201】比較例4

ハイブリッド樹脂(1)に替えてポリエステル樹脂(1)を使用したこと、ジ-tert-ブチルサルチル酸アルミニウム錯体を12質量部使用したこと以外は実施例1と同様にして比較シアントナー(D)及び比較シアン現像剤(D)を得た。トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0202】さらに実施例1と同様にして比較シアン現像剤(D)を用いて評価した。

【0203】比較シアントナー(D)は非常に硬いトナーとなり、光沢性とOHTの透過性が悪く、またワックスが定着時にトナー表面に出にくくなり、低温定着性を悪化させた。また、有機金属化合物の含有量が多いため、低湿環境下で帯電量が著しく上がり、十分な画像濃度を得ることができなかった。結果を表7と8に示す。

【0204】比較例5

ジ-tert-ブチルサルチル酸アルミニウム錯体を使用しないこと以外は実施例1と同様にして比較シアントナー(E)及び比較シアン現像剤(E)を得た。溶融混練時に混練物の粘度は上昇しなかった。トナーの測定結果を表5と6に示す。さらに実施例1と同様にして比較シアン現像剤(E)を用いて評価した。シアントナー(E)は、ジ-tert-ブチルサルチル酸アルミニウム錯体を含有していないため、トナーの帯電性、定着性、粘弾性に関して満足できる特性を得ることができなかった。

【0205】比較例6

実施例1において、精製ノルマルパラフィンワックス(A)に替えて低融点のパラフィンワックス(C)を用いたことを除いてあとは同様にして比較シアントナー(F)及び比較シアン現像剤(F)を得た。トナーの測

定結果を表5と6に示す。さらに実施例1と同様にして比較シアン現像剤(F)を用いて評価した。耐久1000枚を過ぎたあたりから、カブリ、飛散が悪化し耐久を中断した。またトナーの流動性が悪く、転写性が初期から悪かった。シアントナー20は、低融点のワックスを含有しているため、定着性が不十分である上に、特に高温環境下でワックスがトナー表面に出てきて、帯電性、耐熱性、耐ブロッキング性を悪化させたものと考えられる。

【0206】比較例7

C. I. ビグメントブルー15:3に替えてC. I. ビグメントレッド202を6質量部使用したこと以外は比較例1と同様にして比較マゼンタトナー(A)及び比較マゼンタ現像剤(A)を得た。トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0207】比較マゼンタ現像剤(A)とカラー複写機

CLC-800(キヤノン製)の定着ユニットのオイル塗布機構を取り外した改造機を用い、単色モードで常温常湿環境下(23℃, 60%)でオリジナル原稿を用いて、定着試験を行った。結果を表7と8に示す。

【0208】比較例8

C. I. ビグメントブルー15:3に替えてC. I. ビグメントイエロー17を4質量部使用したこと以外は比較例1と同様にして比較イエロートナー(A)及び比較イエロー現像剤(A)を得た。トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0209】比較イエロー現像剤(A)とカラー複写機

CLC-800(キヤノン製)の定着ユニットのオイル塗布機構を取り外した改造機を用い、単色モードで常温常湿環境下(23℃, 60%)でオリジナル原稿を用いて、定着試験を行った。結果を表7と8に示す。

【0210】比較例9

C. I. ビグメントブルー15:3に替えてカーボンブラックを3質量部使用したこと以外は比較例1と同様にして比較ブラックトナー(A)及び比較ブラック現像剤(A)を得た。トナーの測定結果を表5と6に示す。

【0211】比較ブラック現像剤(A)とカラー複写機

CLC-800(キヤノン製)の定着ユニットのオイル塗布機構を取り外した改造機を用い、単色モードで常温常湿環境下(23℃, 60%)でオリジナル原稿を用いて、定着試験を行った。結果を表7と8に示す。

【0212】比較例10

比較例1の比較シアン現像剤(A)、比較例7の比較マゼンタ現像剤(A)、比較例8の比較イエロー現像剤(A)及び比較例9の比較ブラック現像剤(A)を使用し、実施例15と同様にフルカラーモードの画出し耐久テストを行った。

【0213】実施例15の場合と比較して、オフセットが発生しやすく、得られた普通紙上のフルカラー画像は光沢性が変動しやすく、OHPシート上のフルカラー画

10

20

30

40

50

像は透光性が低く、非オフセット定着温度領域も狭かった。
*【0214】
*【表4】

	トナー Nos.	樹脂	有機金属化合物	ワックス	外添剤
実施例 1	シアンター(1)	ヘフ リット 1	Al:6 部	A	Al ₂ O ₃
実施例 2	シアンター(2)	ヘフ リット 2	↑	↑	TiO ₂
実施例 3	シアンター(3)	ホ リエステル 1/ ビニル 1	Al:8 部	↑	Al ₂ O ₃
実施例 4	シアンター(4)	ヘフ リット 3	↑	↑	SiO ₂
実施例 5	シアンター(5)	ヘフ リット 1	Al:6 部	B	Al ₂ O ₃
実施例 6	シアンター(6)	↑	Al:2 部	A	↑
実施例 7	シアンター(7)	ヘフ リット 2	Al:3 部	D	↑
実施例 8	シアンター(8)	↑	↑	E	↑
実施例 9	マゼンタター(1)	ヘフ リット 1	Al:6 部	A	↑
実施例 10	イエローター(1)	↑	↑	↑	↑
実施例 11	ブラックター(1)	↑	↑	↑	↑
実施例 12	シアンター(9)	↑	↑	↑	↑
実施例 13	シアンター(10)	↑	↑	↑	↑
実施例 14	シアンター(11)	↑	Zn:6 部	↑	↑
比較例 1	比較シアンター(A)	ヘフ リット 4	Al:7.5 部	↑	↑
比較例 2	比較シアンター(B)	ホ リエステル 2	Al:4 部	↑	↑
比較例 3	比較シアンター(C)	ビニル 1	Al:7.5 部	↑	↑
比較例 4	比較シアンター(D)	ホ リエステル 1	Al:12 部	↑	↑
比較例 5	比較シアンター(E)	↑	なし	↑	↑
比較例 6	比較シアンター(F)	↑	Al:6 部	C	↑
比較例 7	比較マゼンタター(A)	ヘフ リット 4	Al:7.5 部	A	↑
比較例 8	比較イエローター(A)	↑	↑	↑	↑
比較例 9	比較ブラックター(A)	↑	↑	↑	↑

【0215】

【表5】

	No.	80℃ 貯蔵 弾性率 G'	120℃ 貯蔵 弾性率 G'	120~180℃ 貯蔵弾性率 G'		120~180℃ 貯蔵弾性率比 Gmax/Gmin	tan δ _{min}	tan δ ₁₈₀	tan δ _{max} / tan δ ₁₈₀
				最小値	最大値				
実施例 1	77777-(1)	5.9×10 ⁹	7.8×10 ⁹	3.4×10 ⁹	1.3×10 ⁹	3.8	0.73	1.10	1.51
実施例 2	77777-(2)	5.9×10 ⁹	3.1×10 ⁹	2.1×10 ⁹	4.2×10 ⁹	20	0.81	0.73	1.43
実施例 3	77777-(3)	4.5×10 ⁹	8.5×10 ⁹	4.7×10 ⁹	2.1×10 ⁹	4.5	0.20	0.52	2.60
実施例 4	77777-(4)	1.1×10 ⁹	5.0×10 ⁹	3.3×10 ⁹	8.7×10 ⁹	2.6	0.83	1.21	1.46
実施例 5	77777-(5)	7.1×10 ⁹	2.2×10 ⁹	1.1×10 ⁹	4.2×10 ⁹	3.8	0.78	1.21	1.55
実施例 6	77777-(6)	2.2×10 ⁹	7.7×10 ⁹	6.5×10 ⁹	9.9×10 ⁹	1.5	0.66	0.71	1.03
実施例 7	77777-(7)	6.5×10 ⁹	5.4×10 ⁹	3.4×10 ⁹	7.2×10 ⁹	2.1	0.85	1.18	1.39
実施例 8	77777-(8)	8.3×10 ⁹	7.3×10 ⁹	6.8×10 ⁹	8.8×10 ⁹	1.3	0.89	1.14	1.23
実施例 9	77777-(9)	4.7×10 ⁹	7.1×10 ⁹	3.0×10 ⁹	1.4×10 ⁹	4.7	0.71	1.18	1.66
実施例 10	77777-(10)	5.5×10 ⁹	6.8×10 ⁹	8.1×10 ⁹	1.5×10 ⁹	4.8	0.76	1.11	1.46
実施例 11	77777-(11)	6.1×10 ⁹	7.3×10 ⁹	3.5×10 ⁹	1.4×10 ⁹	4.0	0.72	1.14	1.53
実施例 12	77777-(12)	5.2×10 ⁹	7.6×10 ⁹	8.4×10 ⁹	1.3×10 ⁹	3.8	0.71	1.15	1.62
実施例 13	77777-(13)	5.2×10 ⁹	7.8×10 ⁹	3.4×10 ⁹	1.3×10 ⁹	3.8	0.74	1.17	1.53
実施例 14	77777-(14)	4.8×10 ⁹	6.1×10 ⁹	1.1×10 ⁹	2.1×10 ⁹	19.1	0.67	1.07	1.60
比較例 1	比較77777-(A)	2.5×10 ⁹	4.5×10 ⁹	2.2×10 ⁹	5.8×10 ⁹	26.4	0.81	1.01	1.25
比較例 2	比較77777-(B)	2.1×10 ⁹	5.2×10 ⁹	1.2×10 ⁹	8.3×10 ⁹	6.9	0.74	1.05	1.42
比較例 3	比較77777-(C)	4.5×10 ⁹	6.6×10 ⁹	1.6×10 ⁹	2.1×10 ⁹	13.1	0.86	1.10	1.23
比較例 4	比較77777-(D)	1.1×10 ⁹	8.1×10 ⁹	1.8×10 ⁹	3.1×10 ⁹	17.2	0.73	0.99	1.36
比較例 5	比較77777-(E)	1.1×10 ⁹	7.8×10 ⁹	1.8×10 ⁹	2.9×10 ⁹	16.1	0.71	0.64	0.76
比較例 6	比較77777-(F)	4.5×10 ⁹	6.8×10 ⁹	1.8×10 ⁹	1.1×10 ⁹	6.1	0.73	1.08	1.43
比較例 7	比較77777-(G)	2.3×10 ⁹	4.6×10 ⁹	2.1×10 ⁹	5.7×10 ⁹	27.1	0.80	1.02	1.23
比較例 8	比較77777-(H)	2.5×10 ⁹	4.6×10 ⁹	2.2×10 ⁹	5.6×10 ⁹	25.5	0.81	1.02	1.25
比較例 9	比較77777-(I)	6.7×10 ⁹	3.2×10 ⁹	1.1×10 ⁹	3.1×10 ⁹	22.2	0.80	1.01	1.26

	試 No.	30~120°C DSC 最大ヒート速度		分子量測定結果(GPC)				試の重量 平均粒径 (μm)	試の個数 平均粒径 (μm)	4 μm 以下 の試子の 個数 %	12.70 μm 以上の試子 の体積 %
		吸熱曲線 吸熱ヒート	発熱曲線 発熱ヒート	Mp	(Mw) $\times 100$	Mn	(Mw/Mn) $\times 100$				
実施例 1	777777-(1)	68.1	63.9	8400	17600	3600	6.0	7.6	6.4	9.0	0.9
実施例 2	777777-(2)	67.2	62.5	8300	13835	3700	3.4	8.0	6.5	8.5	1.1
実施例 3	777777-(3)	66.9	62.2	8200	13600	3650	3.7	7.9	6.0	19.1	2.0
実施例 4	777777-(4)	73.2	68.8	9700	14300	4740	3.1	8.1	6.2	17.6	1.9
実施例 5	777777-(5)	67.7	64.4	8400	13700	3770	3.6	8.3	6.6	9.3	1.7
実施例 6	777777-(6)	62.0	57.8	8600	12400	2700	4.6	8.0	6.5	9.2	1.3
実施例 7	777777-(7)	59.0	54.7	14600	19100	6600	2.9	7.8	6.6	9.0	1.0
実施例 8	777777-(8)	109.0	89.7	12800	18000	6100	3.0	8.1	6.7	8.7	1.4
実施例 9	777777-(9)	67.7	63.4	8500	13700	3700	3.7	7.7	6.5	9.5	1.0
実施例 10	777777-(10)	68.2	63.3	8700	13600	3800	3.6	7.5	6.3	10.0	0.8
実施例 11	777777-(11)	67.5	61.9	8300	13700	3800	3.6	8.3	6.7	9.5	1.8
実施例 12	777777-(12)	68.1	63.9	8800	17600	3600	5.0	4.1	3.9	83.3	0.0
実施例 13	777777-(13)	68.1	63.9	8800	17600	3600	5.0	9.9	7.8	8.1	6.1
実施例 14	777777-(14)	69.2	64.0	8000	13698	3560	3.8	6.5	6.8	13.0	2.5
比較例 1	比較777777-(A)	69.5	63.5	19000	16700	5970	2.8	7.7	6.4	9.3	0.9
比較例 2	比較777777-(B)	66.5	61.2	4500	13800	2600	5.3	8.0	6.6	9.1	1.4
比較例 3	比較777777-(C)	66.7	63.0	16400	14400	4650	3.1	7.9	6.6	9.2	1.1
比較例 4	比較777777-(D)	68.8	60.9	17000	15600	4430	3.5	7.7	6.4	9.5	1.0
比較例 5	比較777777-(E)	66.1	60.8	6500	7100	1500	4.7	7.8	6.6	9.2	1.0
比較例 6	比較777777-(F)	49.0	45.4	7900	13300	3100	4.3	7.9	6.5	9.2	1.1
比較例 7	比較777777-(G)	69.5	63.3	18800	16700	6000	2.8	7.6	6.4	9.9	1.0
比較例 8	比較777777-(H)	69.6	63.5	18700	16600	6100	2.7	7.7	6.6	9.7	0.9
比較例 9	比較777777-(I)	69.5	63.5	17800	16600	6300	2.9	7.7	6.6	9.8	0.9

	定着温度幅 (°C)		OHP 透光性	耐フロンキング性
	定着開始温度	フロンキング発生温度		
実施例 1	115	230	A	A
実施例 2	130	210	A	A
実施例 3	120	230	A	A
実施例 4	130	230	B	A
実施例 5	120	210	A	A
実施例 6	115	200	A	B
実施例 7	130	230	B	A
実施例 8	130	230	B	A
実施例 9 (ベンタ)	130	225	A	A
実施例 10 (イエロー)	120	200	A	A
実施例 11 (ブラック)	130	230	A	A
実施例 12	130	230	A	A
実施例 13	130	230	A	B
実施例 14	130	220	A	B
比較例 1	160	235	C	A
比較例 2	110	150	B	D
比較例 3	140	190	D	C
比較例 4	160	240	D	A
比較例 5	100	120	D	D
比較例 6	110	170	D	D
比較例 7 (ベンタ)	160	230	D	D
比較例 8 (イエロー)	160	230	D	D
比較例 9 (ブラック)	150	220	D	D

	マハズ画像濃度			転写率(%)	
	常温常湿環境下	高温高湿環境下	常温低湿環境下		
	初期/耐久後	初期/耐久後	初期/耐久後	初期	耐久後
実施例 1	1.76/安定推移	1.79/安定推移	1.70/安定推移	95	95
実施例 2	1.73/安定推移	1.75/安定推移	1.68/安定推移	96	94
実施例 3	1.73/1.64	1.77/1.68	1.69/1.69	94	94
実施例 4	1.72/安定推移	1.75/安定推移	1.67/1.65	95	93
実施例 5	1.73/安定推移	1.78/安定推移	1.68/安定推移	95	94
実施例 6	1.71/安定推移	1.75/安定推移	1.67/安定推移	93	93
実施例 7	1.72/安定推移	1.77/安定推移	1.65/安定推移	95	93
実施例 8	1.73/安定推移	1.75/安定推移	1.68/安定推移	95	93
実施例 9 (マハズ)	1.74/安定推移	1.75/安定推移	1.72/安定推移	95	94
実施例 10 (イロ)	1.73/1.66	1.79/1.72	1.68/1.61	94	93
実施例 11 (フラック)	1.75/安定推移	1.77/安定推移	1.72/安定推移	93	92
実施例 12	1.74/1.66	1.77/1.70	1.68/1.67	92	90
実施例 13	1.74/安定推移	1.78/安定推移	1.69/安定推移	95	95
実施例 14	1.69/1.57	1.75/1.63	1.62/1.50	93	90
比較例 1	1.61/安定推移	1.65/安定推移	1.57/1.40	92	85
比較例 2	1.64/安定推移	1.71/安定推移	1.62/安定推移	90	90
比較例 3	1.60/安定推移	1.65/安定推移	1.55/1.38	92	84
比較例 4	1.60/安定推移	1.65/安定推移	1.55/1.38	92	80
比較例 5	1.90/1.21	1.95/1.10	1.86/1.29	92	67
比較例 6	1.79/1.66	1.85/1.60	1.72/1.61	92	83
比較例 7 (マハズ)	1.58/安定推移	1.62/安定推移	1.54/1.37	92	85
比較例 8 (イロ)	1.59/安定推移	1.63/安定推移	1.55/1.38	91	85
比較例 9 (フラック)	1.56/安定推移	1.60/安定推移	1.52/1.35	90	85

(注)「安定推移」とは、画像濃度の変動が初期値から±0.05未満であることを示す。

【0219】

【発明の効果】本発明のトナーは、耐ブロッキング性、高温環境下での保存性、低温定着性、耐高温オフセット性、光沢性、OHP透明性、転写性に優れており、高精細・高品位な画像を安定して得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナーを用いるフルカラー画像形成装

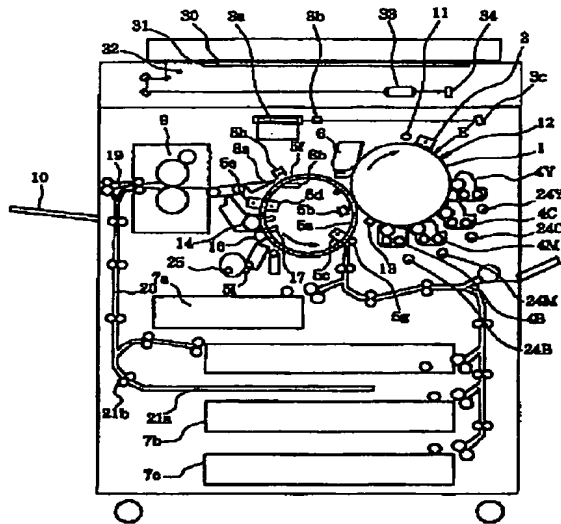
置の一例を示す概略的断面図である。

【図2】加熱加圧定着手段の一例を示す概略的説明図である。

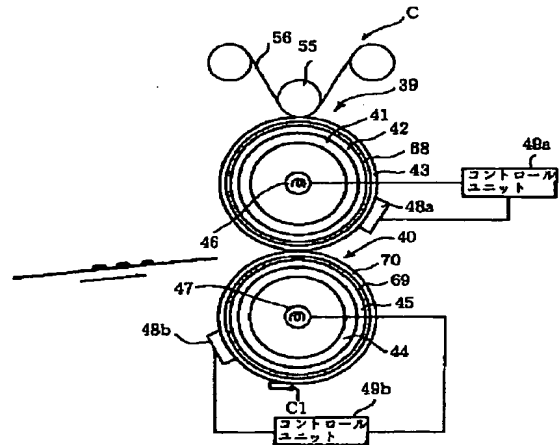
【符号の説明】

- 1 感光ドラム（像担持体）
- 4 現像器
- 9 加熱加圧定着器

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマード (参考)

G 0 3 G 9/08

3 6 1

3 4 6

(72)発明者 板倉 隆行

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 上滝 隆晃

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 堀田 洋二郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

F ターム (参考) 2H005 AA01 AA06 AA21 CA02 CA08

CA14 CA18 CA25 DA02 EA03

EA05 EA06 EA07 EA10

2H033 AA09 AA11 BA11 BA46 BA51

BA58 BB05 BB06 BB14 BB15

BB18 BB29 BB30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.